

单酰肼化合物在高性能轮胎胎面胶中的应用研究

钱浩海, 姚 斌, 彭俊彪

(中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要:将一种单酰肼化合物(简称DC-01)应用于天然橡胶与顺丁橡胶并用体系胎面胶中, 研究DC-01对胎面胶性能的影响。结果表明:添加不超过1份DC-01时, 胶料的焦烧时间略缩短, 硫化速度略减慢, 硫化返原时间延长, 物理性能有所提升;胶料在60℃时的损耗因子减小, 胶料的屈挠龟裂等级明显下降, 证明添加DC-01对降低胶料的动态生热和提升胶料的耐屈挠疲劳性能具有显著效果。

关键词:单酰肼;胎面胶;交联键;动态力学性能;耐屈挠疲劳性能

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺5

文章编号:2095-5448(2022)06-0284-05

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2022.06.0284

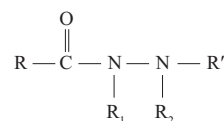


OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

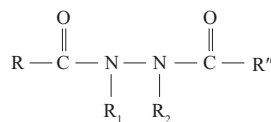
近年来,随着我国基础建设的飞速发展,交通运输行业发生了巨大的变化,汽车轮胎需能够适应两种或多种路况。目前,国内外对高性能轮胎的研究重点主要集中在降低滚动阻力、提高抗湿滑性能和耐磨性能三大方面^[1-2],单一的轮胎性能提升已不能适应复杂路面和严苛环境的要求,往往出现局部性能过剩的情况。所以,多种性能的同步提升对轮胎开发提出了新的挑战。

目前,酰肼类化合物在农药、医学领域内的应用研究较为成熟,已成功开发出一系列安全、高效的商业化产品。酰肼类化合物包括单酰肼化合物和双酰肼化合物^[3-4],其分子结构如图1所示。其独特的结构[RC(O)—NH—NHR]使酰肼类化合物作为天然、绿色的橡胶多功能助剂成为可能,并且在橡胶中的应用逐渐引起人们的关注。

本工作将一种单酰肼化合物(简称DC-01)应用于天然橡胶(NR)与顺丁橡胶(BR)并用体系胎面胶配方中,研究DC-01对胎面胶性能的影响。DC-01一方面可以作用于NR分子链末端的醛基,减少橡胶分子链末端的运动,降低滞后损失;另一方面可以捕获促进剂片段。研究表明,DC-01的加



(a) 单酰肼化合物



(b) 双酰肼化合物

图1 酰肼类化合物的分子结构

入,还可以有效提高多硫键的含量^[5],对高性能轮胎性能的提升提供一种新的思路。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, RSS3, 泰国产品; 钕系BR(牌号CB-24)、硫黄和促进剂CBS, 朗盛化学(中国)集团公司产品; 炭黑N234, 上海卡博特化工有限公司产品; 氧化锌, 青岛海燕化工有限公司产品; 硬脂酸, 杭州油脂化工有限公司产品; 防老剂RD, 科迈化工股份有限公司产品; 防老剂4020, 圣奥化学科技有限公司产品; 微晶蜡, 山东阳谷华泰化工有限公司产品; 多功能交联剂WY988, 江苏麒祥新材料有限公司产品; DC-01, 大冢材料科技(上海)有限公

作者简介:钱浩海(1986—),男,安徽安庆人,中策橡胶集团股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎设计工作。

E-mail:qianhaohai@yeah.net

公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

表1 试验配方		份			
组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
NR	75	75	75	75	
BR	25	25	25	25	
炭黑N234	52	52	52	52	
氧化锌	3	3	3	3	
硬脂酸	2	2	2	2	
防老剂RD	1.5	1.5	1.5	1.5	
防老剂4020	2	2	2	2	
微晶蜡	1	1	1	1	
硫黄和促进剂CBS	1	1	1	1	
多功能交联剂WY988	0.3	0.3	0.3	0.3	
DC-01	0	0.8	1.0	1.2	

1.3 主要设备和仪器

ML-3型密炼机,上海佰弘机械有限公司产品;XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;MDR2000型硫化仪和MV2000E型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;QLBD型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;XQ250型拉力试验机,上海非金属试验机厂产品;H10KS型电子拉力机,美国Hounsfield公司产品;ST-CN型热空气老化箱,南通宏达试验仪器有限公司产品;Diammd DNNA型动态力学分析(DMA)仪,美国PE公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼。一段混炼采用密炼机,混炼工艺为:生胶→小料(氧化锌、硬脂酸、DC-01、防老剂RD和4020)→炭黑N234。二段混炼采用开炼机,混炼工艺为一段混炼胶→加入促进剂和硫黄→翻炼→打三角包→下片。停放后,用无转子硫化仪测试胶料的硫化特性。随后用平板硫化机硫化,硫化条件为151℃/10 MPa×30 min。

硫化胶试样停放24 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性按GB/T 16584—1996进行测试,测试温度为151℃;邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸强度按GB/T 528—2009进行测试;撕裂强度按GB/T 529—2008进行测试;耐屈挠疲劳性能按GB/T 13934—2006进行

测试。

(2) 硫化胶不同键型(多硫键、双硫键和单硫键)交联密度按相关文献方法^[6]进行测试,具体步骤如下。

①试样(尺寸为10 mm×10 mm×0.2 mm)通过天平称质量后用铜网包扎,在索氏抽提器中抽提48 h,溶剂为丙酮。取出并拆开铜网,用擦拭纸吸干表面溶剂,然后立即将单个试样转移到量瓶中,盖上盖子称其质量(W_1)。将试样在50℃真空干燥箱中干燥12 h后从烤箱中取出,冷却至室温并重新称其质量(W_2)。

②以2-丙烷硫醇和正己烷硫醇为化学探针,用哌啶提高2-丙烷硫醇和正己烷硫醇对交联键的亲核性,证明破坏交联键的反应进行完全。每个试样在25℃下经过2-丙烷硫醇和正己烷硫醇分别处理2和48 h后,用擦拭纸吸干表面溶剂,然后立即将单个试样转移到量瓶中,盖上盖子称其质量(W_3)。将试样在真空干燥箱中烘干12 h后取出,冷却至室温并重新称其质量(W_4)。

③随后将试样放入磨口锥形瓶中(溶剂为25 mL正癸烷)在25℃下溶胀48 h后,用擦拭纸吸干表面溶剂,然后立即将单个试样转移到量瓶中,盖上盖子称其质量(W_5)。再在50℃下真空干燥12 h后取出,冷却至室温并重新称其质量(W_6)。

每个试样平行测试3次,结果取算术平均值。

④多硫键、双硫键和单硫键交联密度(S_n , S_2 , S_1)的计算公式如下:

$$S_n = 100(A - B)/A \quad (1)$$

$$S_2 = 100(B - C)/A \quad (2)$$

$$S_1 = 100C/A \quad (3)$$

式中,参数A、B和C按下列公式计算:

$$A = \left(\frac{W_2}{W_1 - W_2} \right)^2 \quad (4)$$

$$B = \left(\frac{W_4}{W_3 - W_4} \right)^2 \quad (5)$$

$$C = \left(\frac{W_6}{W_5 - W_6} \right)^2 \quad (6)$$

(3) 动态力学性能测试条件为:试样尺寸 10 mm×4 mm×2 mm,频率 20 Hz,温度 60℃,升温速率 2℃·min⁻¹,最大动态负荷 2 N,双悬臂梁形变模式。

(4) 其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

1[#]—4[#]配方混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100℃]分别为68,72,71和71。

通过对比可以看出:与无DC-01混炼胶的门尼粘度相比,加入DC-01的混炼胶门尼粘度均有所上升;随着DC-01用量的增大,混炼胶的门尼粘度变化不大。这是因为在混炼过程中,DC-01与橡胶分子链末端基团反应,使分子链增长,从而使门尼粘度有所升高,但是由于DC-01本身相对分子质量较小,所以对橡胶的相对分子质量提高作用有限,因此随着DC-01用量的增大,混炼胶的门尼粘度变化不大。

2.2 硫化特性

混炼胶的硫化特性如表2所示。

表2 混炼胶的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$F_L/(dN \cdot m)$	2.64	3.21	3.07	3.05
$F_{max}/(dN \cdot m)$	18.21	19.94	20.27	16.36
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	15.57	16.73	17.20	13.31
t_{s2}/min	2.89	2.62	2.76	2.61
t_{10}/min	2.74	2.58	2.72	2.43
t_{90}/min	6.19	6.21	6.67	6.95
t_{100}/min	14.73	21.30	23.27	16.28
$R_{97}^{(1)}/min$	38.54	166.65	166.65	32.73
$V_c^{(2)}/min^{-1}$	30.30	27.86	25.58	23.04

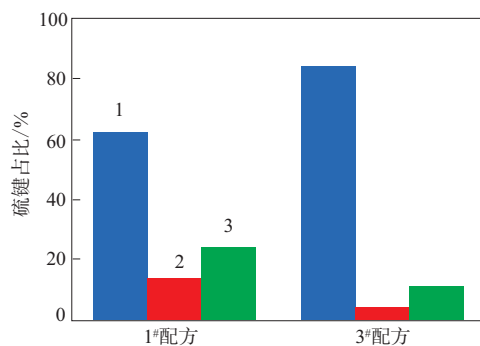
注:1) 硫化转矩达到 F_{max} 后再下降至97% F_{max} 所对应的时间,硫化仪最大量程为60 min,超过最大量程显示为166.65 min;
2) $V_c=100/(t_{90}-t_{s2})$ 。

从表2可以看出:2[#]—4[#]配方混炼胶的 F_L 均大于1[#]配方混炼胶,其流动性较差,说明DC-01的加入对胶料的加工性能稍有影响;随着DC-01用量的增大,混炼胶的 $F_{max}-F_L$ 呈现先增大后减小的趋势,其中3[#]配方混炼胶的 $F_{max}-F_L$ 最大,说明添加1份DC-01对胶料交联程度的提升最明显。

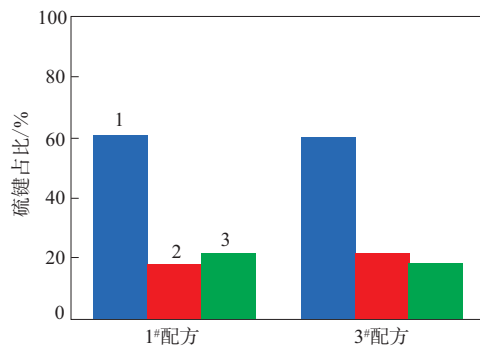
从表2还可以看出:2[#]和3[#]配方混炼胶的 t_{s2} 均短于1[#]配方混炼胶;添加DC-01的混炼胶的 t_{90} 延长,且随着DC-01用量的增大而延长,同时添加适量DC-01后2[#]和3[#]配方混炼胶的 R_{97} 也有大幅度延长。这是由于DC-01能与配方体系中的锌形成新的配合物,该配合物通过捕捉促进剂片段可以起到降低硫化速率和抗硫化返原的作用。

2.3 交联键结构

DC-01对1[#]和3[#]配方胶料交联键结构的影响如图2所示。



(a) 老化前



(b) 100℃×48 h老化后

1—多硫键;2—双硫键;3—单硫键。

图2 DC-01对1[#]和3[#]配方胶料交联键结构的影响

从图2可以看出:添加DC-01后,胶料的多硫键占比明显增大,单、双硫键占比明显减小;在100℃×48 h老化后,1[#]和3[#]配方胶料的多硫键占比相近,单、双硫键占比略增大,两者整体键型分布相近。由此说明,DC-01能有效提升胶料中多硫键含量,但老化条件下多硫键的稳定性较差,容易转化为单硫键和双硫键。

2.4 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	66	69	69	64
300%定伸应力/MPa	18.4	19.3	19.5	17.9
拉伸强度/MPa	27.0	27.0	27.1	24.9
拉伸伸长率/%	490	511	559	570

从表3可以看出:相比于1[#]配方硫化胶,使用少量DC-01的硫化胶的硬度和定伸应力有所提升;当DC-01用量为1份时,硫化胶的拉伸强度最高,拉断伸长率达到559%,比1[#]配方硫化胶提高14.1%;当DC-01用量超过1份时,硫化胶的物理性能有所降低。这是因为,添加少量的DC-01能使胶料的交联密度有所提高,完善了填料-橡胶交联网络的构建,从而使硫化胶的硬度和拉伸强度有所提高。同时DC-01的引入能提高多硫键占比,大大提升了整体的柔顺性,因此硫化胶拉断伸长率也明显地提升。但是当DC-01用量过大时,其脂肪族长侧链易穿插入相邻NR分子链的间隙中,使得在受外力作用时,分子链之间易产生相对滑动,从而使硫化胶的物理性能有所下降。

2.5 耐热氧老化性能

硫化胶在100℃×48 h热氧老化后的物理性能如表4所示。

表4 硫化胶在100℃×48 h热氧老化后的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	71	72	72	69
邵尔A型硬度变化/度	5	3	3	5
300%定伸应力/MPa	14.8	15.8	16.1	14.8
300%定伸应力保持率/%	80.4	81.9	82.6	82.7
拉伸强度/MPa	22.0	22.1	25.2	23.2
拉伸强度保持率/%	81.5	81.9	93.0	93.2
拉断伸长率/%	393	409	448	456
拉断伸长率保持率/%	80.2	80.0	80.1	80.0

从表4可以看出:老化后1[#]配方硫化胶的拉伸强度下降了18.5%;2[#]配方硫化胶的拉伸强度下降了18.1%;同时,2[#]—4[#]配方硫化胶的拉伸强度保持率均高于1[#]配方硫化胶,当DC-01用量为1.2份时,4[#]配方硫化胶的拉伸强度保持率最高。这说明添加DC-01有利于硫化胶耐热氧老化性能的提升,主要原因是由于DC-01反应会产生过氧自由基,而苯环上2号位的氢原子受空间位阻的作用易脱落并且可以捕捉过氧自由基,从而达到阻断过氧自由基自催化反应的目的,延缓橡胶分子链的氧化反应。同时苯环1号位上连的酰肼基团与防老剂4020的结构相仿,也能起到一定的防老化效果。

从表4还可以看出,4种配方硫化胶的拉断伸

长率保持率相近,均为80%左右。这是因为老化后胶料中的单/双硫键占比升高,整体键型分布相近。

2.6 动态力学性能

将4种配方硫化胶预拉伸10%,在60℃和20 Hz下测试硫化胶的储能模量(E')、损耗模量(E'')及损耗因子($\tan\delta$)。硫化胶在60℃下的动态力学性能如表5所示。

表5 硫化胶在60℃下的动态力学性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
E' /MPa	7.41	8.64	8.13	7.47
E'' /MPa	1.30	1.46	1.32	1.23
$\tan\delta$	0.18	0.17	0.16	0.16

从表5可以看出,添加DC-01能有效提高胶料的 E' ,并且 E' 随着DC-01用量的增大而降低,说明DC-01可以有效降低Payne效应,减弱填料间的相互作用,提高炭黑分散性。其主要原因在于酰肼基团与炭黑表面的活性基团进行反应,提升了炭黑与橡胶的结合力,同时降低了填料之间的相互作用。仅添加0.8份DC-01时, $\tan\delta$ 即减小,说明添加DC-01对降低胶料的动态生热有显著效果。

2.7 耐屈挠疲劳性能

经过14.4万次屈挠后,1[#]配方硫化胶的龟裂等级达到3,而仅加入0.8份DC-01的2[#]配方硫化胶的龟裂等级就降为1,3[#]和4[#]配方硫化胶的龟裂等级基本为0。这证明了添加DC-01对NR和BR并用体系胶料的耐屈挠疲劳性能具有显著提升作用,原因在于加入DC-01后使胶料中的多硫键占比增大。

3 结论

(1) 添加不超过1份的DC-01时,胶料的焦烧时间缩短,硫化速率减慢,同时胶料的硫化返原时间延长。

(2) 添加1份DC-01的胶料中多硫键在硫键中的占比明显增大,单、双硫键占比明显减小;老化后,1[#]与3[#]配方胶料的交联键结构相近。

(3) 添加1份DC-01时,胶料的邵尔A型硬度、定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率都有所提升。

(4) 添加DC-01的胶料在60℃时的 $\tan\delta$ 减小,

可知添加DC-01对降低胶料的动态生热有显著效果。

(5)加入DC-01后,硫化胶的屈挠龟裂等级明显下降,DC-01适用于轮胎基部胶,可以提升轮胎前期的耐屈挠疲劳性能。

参考文献:

- [1] 王锐佳,雍占福,杨永宝. 轮胎磨损与轮胎动力学性能变化的研究进展[J]. 橡胶工业,2021,68(2):140-145.
- [2] 马建华,张立群,吴友平. 轮胎胎面胶料性能及其机理研究进展[J]. 高分子通报,2014(5):1-9.

- [3] SCHMIDT E W. Hydrazine and its derivatives: Preparation, properties, applications[M]. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [4] BOSS C, CORMINBOEUF O, GRISOSTOMI C, et al. Inhibitors of aspartic proteases-potential antimalarial agents[J]. Expert Opinion on Therapeutic Patents, 2006, 16(3):295-317.
- [5] HUANG Y S, YEOH O H. Crack initiation and propagation in model cord-rubber composites[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1989, 62(4):709-714.
- [6] KIM S G, LEE S H. Effect of crosslink structures on the fatigue crack growth behavior of NR vulcanizates with various aging conditions[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67(4):649-661.

收稿日期:2022-03-22

Application of Monohydrazide in Tread Compound of High-Performance Tire

QIAN Haohai, YAO Bin, PENG Junbiao

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Monohydrazide (DC-01) was applied to the tread compound with natural rubber/butadiene rubber blend, and the effect of DC-01 on the properties of the tread compound was studied. The results showed that when the amount of DC-01 was less than 1 phr, the scorch time of the compound was slightly shortened, the vulcanization speed was slightly slowed down, the curing reversion time was prolonged, the physical properties were improved, $\tan\delta$ at 60 °C decreased, and the flexural cracking grade of the compound decreased significantly, which confirmed that the addition of DC-01 had a significant effect on reducing the dynamic heat generation and improving the flex fatigue resistance of the compound.

Key words: monohydrazide; tread compound; crosslinking bond; dynamic mechanical property; flex fatigue resistance

米其林推出低滚动阻力卡车轮胎新品

米其林(北美)公司开发出一款宽基驱动轮胎新品X One Line Energy D2。该产品是米其林X One轮胎系列的重要补充。米其林宣称其是迄今为止滚动阻力最低的卡车轮胎。

X One Line Energy D2轮胎于2022年5月在北美市场推出,目前只有一种规格,即445/50R22.5 L,其适用于长途运输车队、货车和冷藏卡车装配使用,并且可取代X One Line Energy D轮胎。

X One Line Energy D2轮胎的胎面花纹深度较小;在使用寿命的前半段是定向轮胎,可提高对不规则磨损的抵抗力,从而延长胎面寿命;得益于米其林的Regenion技术,X One Line Energy D2轮胎的胎面花纹会随着磨损而变化;矩形胎圈设计可最大限度地减少磨损,延长轮胎使用寿命,同时

实现轮胎最大的可翻新性;紧凑设计可减小胎面能量消耗以提高轮胎燃油效率;滚动阻力比X One Line Energy D轮胎低12%,与其他品牌同类轮胎相比每年可节约2 317美元燃料成本。

X One Line Energy D2轮胎的低滚动阻力水平超过了美国环保署温室气体第2阶段(GHG2)和加州空气资源委员会(CARB)对减少碳排放的要求。

凭借米其林Regenion技术,X One Line Energy D2轮胎的胎面设计不断改进,使轮胎在北美所有天气条件下使用都能保持性能稳定。另外,使用4条X One Line Energy D2宽基单胎而不是传统设计的8条驱动轮胎,可使轮胎和车轮的总质量减小196 kg,这使卡车可以承载更大的有效载荷。

(朱永康)